

# Mechanochemie an Polymeren – ein vielseitiges Wirkprinzip

Schmidt-Naake, Gudrun

Veröffentlicht in:  
Jahrbuch 2004 der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.106-110



J. Cramer Verlag, Braunschweig

## **Mechanochemie an Polymeren – ein vielseitiges Wirkprinzip\***

GUDRUN SCHMIDT-NAAKE

Technische Chemie, Technische Universität Clausthal  
Erzstraße 18, D-38678 Clausthal Zellerfeld

Kunststoffen begegnen wir heute nahezu überall. Ob im Auto oder in der Medizin, im Haushalt oder Bau, am Computer oder im Flugzeug, überall sind Kunststoffe aufgrund ihrer vielseitigen Materialeigenschaften besonders geeignete Werkstoffe. Die in der Praxis gestellten vielfältigen Anforderungen erzwingen eine Vielzahl von Werkstoffen mit unterschiedlichsten Eigenschaftsspektren.

Um die Anwendungsbreite polymerer Werkstoffe zu erweitern, sind chemische Modifizierungen der Standardpolymere notwendig. Standardkunststoffe wie Polypropylen, Polyethylen und Polystyrol können mit diesen Verfahren diversifiziert und höherwertigen Anwendungen zugeführt werden, ohne dass neue Monomerbausteine oder Polymerisationsverfahren erforderlich sind.

Unter chemischer Modifizierung von Polymeren sind alle chemischen Reaktionen an bereits fertigen Kunststoffen zu verstehen. Wichtige technische Anwendungen von chemischen Umsetzungen an Makromolekülen sind z.B. die Vulkanisation, das Vernetzen von Kautschuk mit Schwefel oder Peroxiden und die Herstellung von teilvernetzten Polyvinylalkoholen, die als Emulgatoren breite Anwendung finden.

Diese Modifizierungen werden bisher oft in Lösung oder dispergierter Form durchgeführt. Nachteilig ist dabei die niedrige Polymerkonzentration (10 bis 40 Masse %) und somit die daraus resultierende geringe Reaktionsgeschwindigkeit sowie die anschließende notwendige Entfernung der Lösungsmittel und der zusätzlichen Hilfsstoffe.

Alternative Technologien zur lösungsmittelfreien Modifizierung von Polymeren und ihrer Blends sind die reaktive Extrusion und tribochemische Reaktionen. Unter reaktiver Extrusion versteht man Umsetzungen in der Schmelze, und mit tribochemischen Reaktionen werden Reaktionen am Festkörper oder in Lösung, die durch Einwirkung mechanischer Energie hervorgerufen werden, bezeichnet.

---

\* Vortrag gehalten am 11.06.04 in der Klasse Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft.

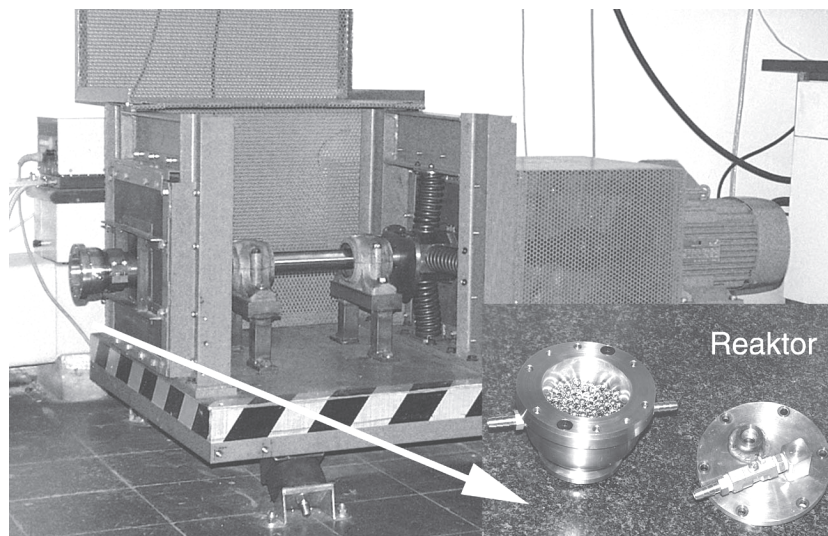


Bild 1: Gesamtansicht der Mühle

Die Modifizierungsreaktionen an Polymeren erfolgen meist an der Hauptkette. Dabei kann sich der Polymerisationsgrad verkleinern, aber auch vergrößern. Die Reaktionen verlaufen meist nach einem radikalischen Mechanismus, es entstehen Pfropf- oder Blockcopolymere, unter bestimmten Bedingungen auch Netzwerke.

### Polymermodifizierung in einer Schwingmühle

Nur wenige systematische Untersuchungen sind bisher über mechano-chemisch induzierte Polymermodifizierungen und Feststoffpolymerisationen bekannt.

Die tribochemischen Umsetzungen an fertigen Kunststoffen führen zu interessanten Eigenschaftsveränderungen. Dabei werden Löslichkeit, thermisches Verhalten, Chemikalienresistenz, Quellungsfähigkeit, Zugfestigkeit, Elastizität und Plastizität beeinflusst.

Im Sonderforschungsbereich (SFB 180) der TU Clausthal „Konstruktion verfahrens-technischer Maschinen bei besonderen mechanischen, thermischen oder chemischen Belastungen“ wurde gemeinsam mit dem Institut für Maschinenwesen eine hochbeschleunigende Schwingmühle entwickelt, die als Reaktor für die Verarbeitung von Feststoffen und Feststoff-/Flüssigkeitsgemischen dient. Dabei erfolgen simultan mit der Zerkleinerung und Vermischung der

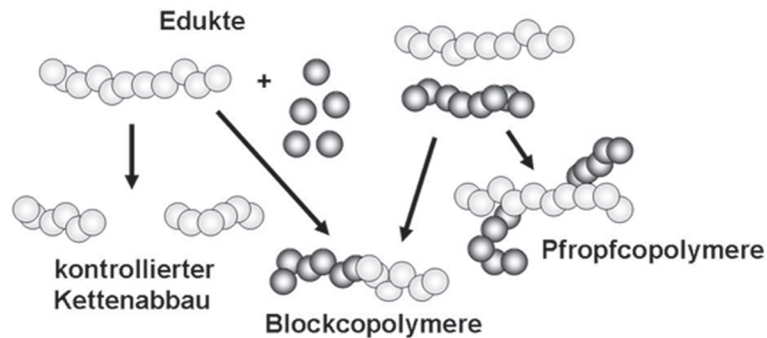


Bild 2: Mechanochemische Polymermodifizierung in der Mühle

Reaktionskomponenten mechano-chemisch induzierte Reaktionen an den Kunststoffen.

Es werden Amplituden von 0,75 bis 3,0 mm bei Beschleunigungen bis zum 84-fachen der Erdbeschleunigung verwirklicht. Durch die Konstruktion dieser Mühle wird als völlig neuer Parameter die im Versuch wirkende Beschleunigung in die Betrachtung mechanochemischer Polymerreaktionen eingebracht.

Der hohe mechanische Energieeintrag ermöglicht die homolytische Spaltung der Polymerketten und damit in Anwesenheit von geeigneten Monomeren eine radikalische Feststoffpolymerisation. Monomere sind die Bausteine der Polymerketten. Aus zwei verschiedenen Polymeren können Pfcropf- und Blockcopolymer entstehen.

Um das Eigenschaftsprofil der Polymere gezielt zu variieren, ist ein kontrollierter Molmassenabbau eine weitere sehr interessante Einsatzmöglichkeit einer Schwingmühle. Bild 2 zeigt schematisch die in der Mühle möglichen chemischen Reaktionen zur Polymermodifizierung.

Die Parameter der Schwingmühle, wie Amplitude, Mahldauer, Füllverhältnis und Kugelgröße wirken sich auf die Geschwindigkeit der tribochemischen Umsetzung (Abbau und Modifizierung) aus. Der Einfluss der Temperatur ist geringer, er hängt natürlich von der Größe der Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion ab. Bei Polymeren ist zu beachten, ob die Reaktion oberhalb oder unterhalb der Glasübergangstemperatur stattfindet.

Untersucht wurde der zeitabhängige Schwingmahlabbau von Homopolymeren wie Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat, Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid und verschiedenen kommerziellen Styrolcopolymeren bei Variation der Betriebsbedingungen (Reaktionstemperatur, Amplitude, Beschleunigung, Kugelfüllgrad, Kugelgröße usw.).

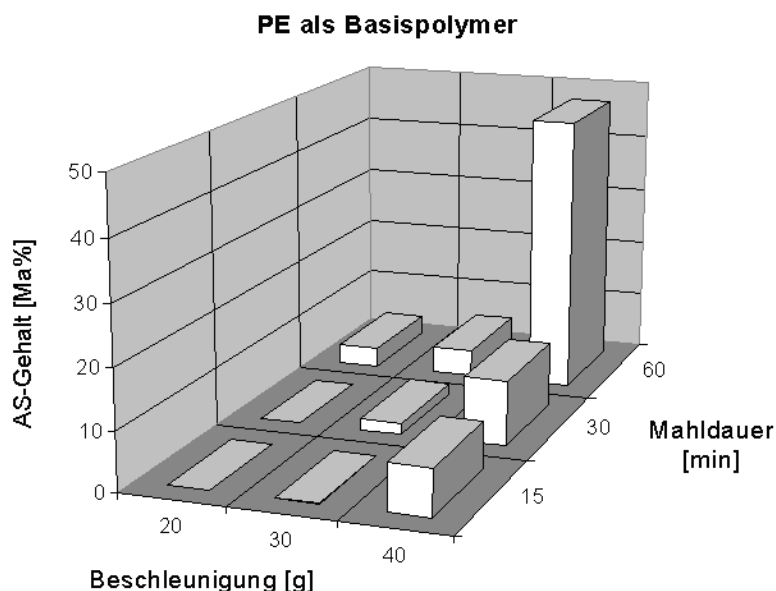


Bild 3: Acrylsäuregehalt (AS) als Funktion der Beschleunigung und der Mahldauer

Durch mechanochemische Polymersynthese, d.h. durch Schwingmahlung von Polymeren (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) in Gegenwart von Monomeren, wie z.B. Acrylsäure (AS) entstehen neuartige Kunststoffe mit interessanten mechanischen Eigenschaften, verbunden mit außerordentlich hoher Wasseraufnahme.

Es zeigt sich sowohl bei den Umsetzungen mit PS als auch bei denen mit PE als Basispolymer eine deutliche Abhängigkeit des Acrylsäuregehaltes im Produkt von den gewählten Mahlparametern. Mit zunehmender Mahldauer und zunehmender Beschleunigung erhöht sich der Acrylsäuregehalt im Produkt bis auf ca. 50 Ma%.

Der Einfluss der Kugelgröße auf den Acrylsäuregehalt bei konstanter Beschleunigung ist beim PS als Basispolymer deutlicher als beim PE. Mit steigender Kugelgröße und steigender Mahldauer steigt der Acrylsäuregehalt auf ca. 50 Ma% an, s. Bild 3, 4. Der Einfluß der Parameter Mahldauer, Beschleunigung und Kugelgröße ist für Molmassenabbau und Umsetzung mit Acrylsäure gleichläufig.

Der Einbau von Monomeren, z.B. mit sauren Gruppen, kann zur besseren Anfärbbarkeit von Polyolefinen (Polyethylen, Polypropylen) oder zur Erzeugung von Polyelektrolyten genutzt werden.

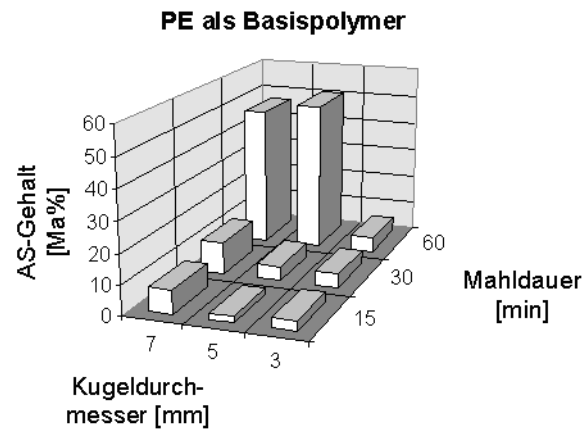


Bild 4: Acrylsäuregehalt (AS) als Funktion des Kugeldurchmessers und er Mahldauer (bei 40 g).

Der Mahlprozess dauert maximal eine Stunde. Eine wesentliche neue Erkenntnis ist der große Einfluss der Beschleunigung auf die Mahldauer und den Einbau der Monomere.